

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

A1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2004075071 A**

(43) Date of publication of application: **11.03.04**

(51) Int. Cl.

**B65D 53/06**  
**C08G 18/72**  
**C08K 3/00**  
**C08K 5/00**  
**C08L 75/04**

(21) Application number: **2002181678**

(22) Date of filing: **21.06.02**

(30) Priority: **18.06.02 JP 2002177290**

(71) Applicant: **TOYO SEIKAN KAISHA**  
**LTD JAPAN CROWN CORK CO**  
**LTD FUKUOKA PACKING KK**

(72) Inventor: **MORIGA TOSHINORI**  
**AOYAMA NAOKI**  
**TSUCHIYA HIROYUKI**  
**KOMAKI TAKASHI**  
**FUJISAWA KAZUO**

(54) **SEALING MATERIAL FOR CAP**

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealing material for a cap excellent in safety, environmental protection, sealability, durability or the like and excellent in productivity such as lining performance.

SOLUTION: The sealing material for the cap is made of a polyurethane elastomer obtained by heat-curing a liquefied composition containing (A) a polyisocyanate

component with a number-average molecular weight of 200 to 2,000, (B) a polyol component with a number-average molecular weight of 200 to 2,000, and (C) 5 to 25 wt.% in a particular thickening agent component with pH 4 to 10 when dispersed in the equivalent quantity of water. The hardness is 30 to 85 (JIS A hardness), permanent compression set is 0.1 to 60% (JIS K7312), and specific gravity is 0.5 to 1.5.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-75071

(P2004-75071A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
B 65 D 53/06	B 65 D 53/06	A 3 E 0 8 4
C 08 G 18/72	C 08 G 18/72	Z 4 J 0 0 2
C 08 K 3/00	C 08 K 3/00	4 J 0 3 4
C 08 K 5/00	C 08 K 5/00	
C 08 L 75/04	C 08 L 75/04	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-181678 (P2002-181678)	(71) 出願人	000003768 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号
(22) 出願日	平成14年6月21日 (2002. 6. 21)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-177290 (P2002-177290)	(71) 出願人	000228442 日本クラウンコルク株式会社 東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号
(32) 優先日	平成14年6月18日 (2002. 6. 18)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(71) 出願人	000239080 福岡パッキング株式会社 埼玉県北埼玉郡騎西町大字正能 2 - 1
		(74) 代理人	100075177 弁理士 小野 尚純
		(74) 代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キャップ用密封材

## (57) 【要約】

【課題】 安全性、環境性、密封性、耐久性等に優れると共に、ライニング性等の生産性に優れたキャップ用密封材を提供することである。

【解決手段】 (A) 数平均分子量が200乃至2000であるポリイソシアネート成分、

(B) 数平均分子量が200乃至2000であるポリオール成分、

(C) 等量の水に分散させた場合のpHが4乃至10である粒子状増粘剤成分5～25重量%、

を含有する液状組成物を加熱硬化させて得られるポリウレタンエラストマーから成り、硬度が30乃至85 (JIS A 硬度)、圧縮永久歪みが0.1乃至60% (JIS K 7312)、比重が0.5乃至1.5であることを特徴とするキャップ用密封材。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 数平均分子量が 200 乃至 2000 であるポリイソシアネート成分、

(B) 数平均分子量が 200 乃至 2000 であるポリオール成分、

(C) 等量の水に分散させた場合の pH が 4 乃至 10 である粒子状増粘剤成分 5 ～ 25 重量%、

を含有する液状組成物を加熱硬化させて得られるポリウレタンエラストマーから成り、硬度が 30 乃至 85 (JIS A 硬度)、圧縮永久歪みが 0.1 乃至 60% (JIS K 7312)、比重が 0.5 乃至 1.5 であることを特徴とするキャップ用密封材。

## 【請求項 2】

前記粒子状増粘剤成分の中心粒子径が 1 乃至 500  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 記載のキャップ用密封材。

## 【請求項 3】

前記粒子状増粘剤成分がタルクからなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のキャップ用密封材。

## 【請求項 4】

前記ポリイソシアネート成分 (A) が脂肪族及び／又は脂環式イソシアネートから成る請求項 1 乃至 3 記載のキャップ用密封材。

## 【請求項 5】

前記ポリイソシアネート成分 (A) がヘキサメチレンジイソシアネートである請求項 1 乃至 4 記載のキャップ用密封材。

## 【請求項 6】

前記液状組成物が高分子触媒及び／又は DOTDL から成る反応触媒を含有する請求項 1 乃至 5 の何れかに記載のキャップ用密封材。

## 【請求項 7】

前記反応触媒が液状組成物に 10 乃至 500 ppm の量で含有されている請求項 6 記載のキャップ用密封材。

## 【請求項 8】

前記液状組成物が酸化防止剤を含有する請求項 1 乃至 7 の何れかに記載のキャップ用密封材。

## 【請求項 9】

前記酸化防止剤が液状組成物に 0.01 乃至 0.5 重量% の量で含有されている請求項 8 記載のキャップ用密封材。

## 【請求項 10】

前記液状組成物がアマイド及び／又はシリコン滑剤を含有する請求項 1 乃至 9 の何れかに記載のキャップ用密封材。

## 【請求項 11】

前記滑剤が液状組成物に 1 乃至 10 重量% の量で含有されている請求項 10 記載のキャップ用密封材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、キャップ用密封材に関し、より詳細には、安全性及び環境性に優れていると共に、密封性、耐久性及びライニング性等の機能が確保されたキャップ用密封材に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

キャップには、その密封性を確保するために、少なくとも容器口部が当接する部分にガスケット等の密封材が形成されており、従来のキャップにおいては、適度な弾性を有すると共に加工性に優れていることから、塩化ビニルのプラスチックから成る密封材が広く使用されている。

10

20

30

40

50

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、塩化ビニルは、昨今問題になっているダイオキシンの原因となる物質であり、またその加工にはジオクチルフタレート等の人体に有害な可塑剤を多量に利用する場合があります、特に食品用途に使用されるキャップにおいては、その使用を回避することが望まれている。

## 【0004】

塩化ビニル以外にも、適度な弾性を有し、優れた機械的強度、耐摩耗性等を有するポリウレタンエラストマーを容器蓋の密封材に使用することが知られている。

このようなポリウレタンエラストマーを用いてキャップ内部に密封材を形成するには、ポリイソシアネート成分とポリオール成分を含有する液状組成物をキャップ内部にライニングし、これを焼き付けることによってキャップ内にポリウレタンエラストマーから成る密封材を一体成形することが好ましい。

## 【0005】

しかしながら、キャップ内部に塗布することが可能な液状組成物は、焼付けのため加熱して温度が上昇すると一旦粘度が下がるため、この際ライニングされた密封材としての形状を保持することができず、所望の密封材を形成することができず、ライニング性に劣るという問題を有している。

従って本発明の目的は、安全性、環境性、密封性、耐久性等に優れると共に、ライニング性等の生産性に優れたキャップ用密封材を提供することである。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、(A) 数平均分子量が200乃至2000であるポリイソシアネート成分、(B) 数平均分子量が200乃至2000であるポリオール成分、(C) 等量の水に分散させた場合のpHが4乃至10である粒子状増粘剤成分5～25重量%、を含有する液状組成物を加熱硬化させて得られるポリウレタンエラストマーから成り、硬度が30乃至85(JIS A 硬度)、圧縮永久歪みが0.1乃至60%(JIS K7312)、比重が0.5乃至1.5であることを特徴とするキャップ用密封材が提供される。

## 【0007】

本発明のキャップ用密封材においては、

(1) 粒子状増粘剤成分(C)の中心粒子径が1乃至500 $\mu$ mであり、特にタルクから成ること、

(2) ポリイソシアネート成分(A)が脂肪族及び／又は脂環式イソシアネート、特にヘキサメチレンジイソシアネートであること、

(3) 液状組成物が高分子触媒及び／又はDOTDLから成る反応触媒を含有し、特にその含有量が10乃至500ppmであること、

(4) 液状組成物が酸化防止剤を含有し、特にその含有量が0.01乃至0.5重量%であること、

(5) 液状組成物がアמיד及び／又はシリコン滑剤を含有し、特にその含有量が3乃至10重量%であること、

が好ましい。

## 【0008】

## 【発明の実施形態】

ポリウレタンエラストマーは人体に対する生体適合性に優れた高分子素材であり、上述したような問題となる物質を含有することなく、優れた安全性及び環境性を有しており、しかも密封材として必要な密封性、耐久性、機械的強度を発現することが可能であるが、前述した通り、キャップ内に直接ライニングし、これを焼き付けて密封材を形成する場合には、ポリウレタン組成物の粘度の調整が困難であり、ライニング性能に劣るという問題を有していた。

本発明においては、このような従来の問題を解決するために、密封材を構成するポリウレ

10

20

30

40

50

タンエラストマーを上記 (A) ~ (C) 成分から成る液状組成物から形成することにより、ライニング性能に優れた密封材を提供することが可能になったのである。

#### 【0009】

一般に、ポリイソシアネート成分とポリオール成分から成るポリウレタンプレポリマーは、加熱によりポリイソシアネート成分とポリオール成分が反応し、増粘されてポリウレタンエラストマーを生成するが、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の反応途中において一旦粘度の低下を生じる。このためキャップ内にライニングされた液状組成物はライニングされた状態を保持できず、結局所望の密封材を得ることができないのである。

すなわち、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とから成る液状組成物は、ライニング時の温度である 10 ~ 50 °C の温度範囲で 1 ~ 50 Pa · s 程度の粘度を有しているが、かかるライニングされた液状組成物を加熱していくと、80 °C 付近で粘度が 0.3 Pa · s 程度に低下してしまうのである。

#### 【0010】

本発明においては、このようなポリイソシアネート成分 (A) 及びポリオール成分 (B) から成る液状組成物に、増粘剤成分として 5 ~ 25 重量 % の等量の水に分散させた場合の pH が 4 乃至 10 である粒子状増粘剤成分、特にタルクを配合することにより、上述した加熱による粘度低下が有効に防止されることを見出し、ライニング性に優れた密封材を提供することが可能になったのである。

すなわち、後述する実施例から明らかなように、ポリイソシアネート成分 (A) とポリオール成分 (B) から成る液状組成物に、等量の水に分散させた場合の pH が 4 乃至 10 である粒子状増粘剤成分としてタルク (C) を上記範囲で含有させた場合には、粘度の低下がなく、密封性能に優れた密封材が提供されているのに対し (実施例 1)、増粘剤成分 (タルク) を配合していない場合 (比較例 1) や上記範囲を超えて増粘剤成分 (タルク) を配合している場合 (比較例 2)、等量の水に分散させた際の pH が 4 未満である増粘剤を配合している場合 (比較例 4)、等量の水に分散させた際の pH が 10 を超える増粘剤を配合している場合 (比較例 3) では、成形不良を生じたり、溶出性が劣ったり、また上述した硬度、圧縮永久歪み、比重等の特性値のすべてを満足し、密封性、開栓性等のキャップ性能を満足する密封材を得ることができない。

#### 【0011】

ポリイソシアネート成分 (A)、ポリオール成分 (B) から成る液状組成物に等量の水に分散させた場合の pH が 4 乃至 10 である粒子状増粘剤成分 (C) を上記範囲で含有させた場合に粘度低下が防止され、優れたライニング性や密封性能を有する密封材が得られることは本発明者等の実験等により見出されたものであるが、その理由としては、粘度の減少が生じる 80 °C 付近において粒子状増粘剤表面とポリオールが結合することにより粘度が増加し、この粘度増加によりポリイソシアネートとポリオールの反応による粘度の減少が相殺されるものと考えられる。しかも pH が 4 乃至 10 である増粘剤成分は不活性であるため、ポリイソシアネートとポリオールの反応によるウレタン結合の生成に影響を与えることがなく、得られる密封材の性能には何等悪影響を与えることもないのである。更に粒子状増粘剤は充填剤としての機能も有するため、成形品の保形性を向上させるという利点もある。

#### 【0012】

本発明のキャップ用密封材においては、硬度が 30 乃至 85、特に 40 乃至 70 (JIS A 硬度)、圧縮永久歪みが 0.1 乃至 60 %、特に 1 乃至 40 (JIS K 7312)、比重が 0.5 乃至 1.5、特に 1.1 乃至 1.3 であることも、密封性、開栓性、耐久性等の密封性能の見地から重要である。

硬度が上記範囲よりも小さい場合には、密封材が容器口部に食い込み過ぎて開栓が困難になり、また上記範囲よりも硬度が大きい場合には密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となるおそれがある。

また圧縮永久歪みが上記範囲よりも小さい場合には、密封材の容器口部への食い込みが不十分となりシール面積が小さくなって密封不良になるおそれがあり、一方上記範囲よりも

10

20

30

40

50

圧縮永久歪みが大きい場合には容器内の減圧や容器の積圧により密封材がクリープ変形を起こし、最終的には密封材が容器口部に沿ってちぎれるおそれがある。

更に、比重が上記範囲よりも小さい場合には、密封材としての弾性が損なわれるおそれがあり、一方上記範囲よりも大きい場合には、柔軟性が不十分となり、いずれにしても満足する密封性能を得ることが困難になる。

#### 【0013】

(ポリウレタンエラストマー)

本発明のキャップ用密封材に用いるポリウレタンエラストマーは、ポリイソシアネート成分(A)とポリオール成分(B)から成るプレポリマーを加熱硬化させて得られる二液型のポリウレタンエラストマーである。

本発明においては、ライニング装置によりキャップ内へライニング可能な液状組成物とするために、数平均分子量が200~2000、特に300~1000の範囲にあるポリイソシアネート成分(A)と、同様に数平均分子量200~2000、特に500~1500の範囲にあるポリオール成分(B)を用いることが重要である。

#### 【0014】

ポリイソシアネート成分(A)を構成する、イソシアネートとしては、脂肪族及び／又は脂環式系イソシアネートを好適に使用することができ、例えば水素添加した芳香族系イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、リジンジイソシアネート等を挙げることができる。また芳香族系ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルエタンジイソシアネート等を挙

げることができる。

#### 【0015】

本発明において最も好適に使用できるポリイソシアネート成分(A)としては、脂肪族及び／又は脂環式系イソシアネートを変性したポリイソシアネート成分である。

このポリイソシアネートは、脂肪族及び／又は脂環式系イソシアネートの、二量化反応、三量化反応、高重合反応、前記(各)イソシアネートと多官能活性水素基含有化合物とによるウレタン化反応、ウレア化反応、アミド化反応、更に、アロファネート化反応、ビウレット化反応による変性により得ることが好ましい。

#### 【0016】

尚、上記変性ポリイソシアネート成分のイソシアネート基含有量は5~38質量%であり、好ましくは8~25質量%であり、イソシアネート基含有量が5質量%未満のものは、粘度が大きすぎて取り扱いにくく、38質量%を超えるものでは、遊離の原料イソシアネートの濃度を1質量%以下に抑えることが実質上困難である。ここでいうイソシアネート基含有量は、ポリオール成分(B)と反応するときの含有量であり、常温ではイソシアネート基として活性を示さないが、高温でイソシアネート基を再生する、例えば、水酸基でブロックしたイソシアネート基やイソシアネート基2個が環状に重合したウレトジオン基、カルボジミド基に1個のイソシアネート基が付加したウレトニイミン結合などからのイソシアネート基も含む概念である。但し、水酸基でブロックしたいわゆるブロックイソシアネートは、ブロック剤の飛散という問題があり、本発明においては好ましくない。また上記変性ポリイソシアネート成分の平均官能基数は、ポリウレタンエラストマーの溶出物量と圧縮永久歪みの点から2~3である。

特に、HDI及び／又はIPDIを1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、水添ビスフェノールA等の低分子ジオール成分で変性した平均官能基数2~3のポリイソシアネート成分(アダクト体)を好適に使用することができる。

#### 【0017】

本発明に使用できるポリオール成分(B)は、具体的には、高分子ポリオール、低分子ポリオール又はこれらの混合物であり、物性を選択しやすい点から、高分子ポリオールと低分子ポリオールとの混合物が好ましい。高分子ポリオール、低分子ポリオールはそれぞれ、1種又は2種以上の混合物であってもよい。

## 【0018】

高分子ポリオールとしては、前記の数平均分子量が500以上のポリオール、例えば、ポリプロピレングリコール系ポリエーテルポリオール（PPG）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）とアジペート系ポリエステルポリオール、ポリカプロラク톤系ポリエステルポリオール、ポリカーボネート系ポリオールなどを挙げることができる。好適には、ポリウレタンエラストマーの溶出物の点から、PTMGとアジペート系ポリエステルポリオールである。耐加水分解性からは、PTMGとPPGが更に好ましい。

## 【0019】

低分子ポリオールとしては、前記の数平均分子量500未満のポリオール、例えばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ジメチロールヘプタン、ダイマー酸ジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロール、これらの化合物にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加して得られる数平均分子量500未満の化合物、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンが挙げられる。低分子ポリオールの使用量には特に制限はなく、目的とするポリウレタンエラストマーに付与すべき硬度等に応じて適宜選択されるが、高分子ポリオール1モル当たり5モル以下、特に0.1~3モルの範囲で使用するのが好ましい。

## 【0020】

本発明において最も好適に用いられるポリオール成分(B)は、水酸基価が20~350(mg KOH/g)であり、好ましくは100~350(mg KOH/g)である。水酸基価が20(mg KOH/g)未満のものは、得られるポリウレタンエラストマーが柔らかすぎて圧縮永久歪みが大きくなりすぎ、350(mg KOH/g)を超えるものでは硬すぎて、密封材としては不適當である。ポリオール成分(B)の平均官能基数は、ポリウレタンエラストマーには適当量の架橋構造が導入されることが好ましいので、ポリイソシアネート成分(A)の平均官能基数に対応して2~3である。

## 【0021】

また、ポリイソシアネート成分(A)とポリオール成分(B)とを反応させてポリウレタンエラストマーを合成するに際し、ポリイソシアネート成分(A)は、ポリオール成分(B)及びその他の成分が有している活性水素原子の全量に対し、該活性水素原子1モル当たりのイソシアネート基のモル数が0.9~1.5モルとなる割合で使用するのが好ましく、1.00~1.10モル程度となる割合で使用する方が更に好ましい。

本発明におけるポリウレタンエラストマーの合成方法としては、公知のウレタン化反応技術のいずれも使用でき、プレポリマー法、ワンショット法のいずれであってもよい。

また、本発明の密封材に用いるポリウレタンエラストマーは、該ポリウレタンエラストマー1g当たり10mlの水で125℃で30分間レトルト処理を行ったときの抽出液の過マンガン酸カリウム消費量が15ppm以下、特に10ppm以下のものであることが好ましい。

## 【0022】

## (粒子状増粘剤)

粒子状増粘剤成分(C)としては、カーボンブラック、ホワイトカーボン、カオリンクレー、パイロフィライト、タルク、モンモリロナイト、セリサイト、焼成クレー、マイカ、ベントナイト、ケイ砂、アルミナ、硫酸バリウム等の無機粒子、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ナイロン、ポリエステル、アクリル等のポリマー粒子、木粉、果実殻粉等の天然有機粒子が挙げられる。

増粘剤としては、等量の水に分散した際のpHが4乃至10、特に5乃至9の範囲にあるものが好適に使用できる。増粘剤を水に分散した際のpHが4を下回る場合は、ポリイソ

10

20

30

40

50

シアネートとポリオールのウレタン化反応を阻害して硬化性が著しく劣るようになる。また、pHが10を超える場合も、ポリイソシアネートとポリオールのウレタン化反応を阻害して、開栓性等のキャップ性能の他、特に溶出性が劣るようになる。

増粘剤の粒子径としては、中心粒径が1乃至500 $\mu\text{m}$ 、特に5乃至100 $\mu\text{m}$ の範囲にあるものが良い。上記範囲を超えて粒子径が小さい場合や、上記範囲を超えて大きい場合は、80℃以上での高温での増粘性が不十分となり、成形性が劣るようになる。

増粘剤成分(C)は、前記(A)～(C)より成る液状組成物当たり5乃至25重量%、特に10乃至20重量%の量で用いるのが良い。上記範囲を下回る場合は、高温での型流れが発生し、上記範囲を上回る場合は、常温での粘度が高くなり、何れの場合も成形性が劣るようになる。

増粘剤の水分含有量としては、5重量%以下、特に2重量%以下のものが良く、上記範囲を超えて水分を含有するものは、焼き付け時に水とイソシアネート基が反応して炭酸ガスを発生し、異常発泡となり、密封性等の性能を損なうようになる。

#### 【0023】

本発明においては、上記(A)～(C)から成る液状組成物に、ポリウレタン樹脂に通常併用される反応触媒、酸化防止剤、滑剤等の添加剤を含有させることが特に好ましい。

反応触媒としては、例えば、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート(DOTDL)、トリエチルアミン、2-エチルヘキサノイック酸ビスマス、ジアザビスクロウンデセン、ジメチル錫ビス(イソオクチルグリコレート)、モノメチル錫トリス(イソオクチルグリコレート)、ジ(n-オクチル)錫S, S'-ビスイソオクチルメルカプトアセテート、ジ(n-オクチル)錫マレートポリマー等が挙げられる。中でもジ(n-オクチル)錫マレートポリマー等の高分子触媒及び／又はDOTDLを好適に用いることができる。また反応触媒は液状組成物中に10乃至500ppm、特に50乃至300ppmの量で含有されていることが好ましい。

#### 【0024】

酸化防止剤としては、ヒンダートフェノール系の酸化防止剤が好ましく、具体的には、3-メチル-2, 6-tert-ブチルフェノール、テトラキス[メチレン-3(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(チバガイギー社製、イルガノックス1010)等が挙げられる。酸化防止剤は、液状組成物中に0.01乃至0.5重量%、特に0.05乃至0.3重量%の量で配合されていることが好ましい。

滑剤としては、流動パラフィン、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスなどの炭化水素系滑剤、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどのアמיד系滑剤、シリコン系滑剤等を挙げることができ、中でもアמיד系及び／又はシリコン系滑剤を好適に用いることができる。滑剤は液状組成物中に1乃至10重量%、特に3乃至6重量%の量で含有されていることが好ましい。

#### 【0025】

本発明の密封材には、上記添加剤のほか、ポリウレタン樹脂に通常併用される充填剤、着色剤、難燃性向上剤、紫外線吸収剤、光安定剤、電気絶縁性向上剤、防かび剤、シリコン系界面活性剤、有機酸の金属塩、有機酸から誘導したワックス類、金属酸化物、金属水

酸化物、内部離型剤、補強剤、発泡剤等の添加剤を必要に応じて用いることもできる。尚、上記添加剤はポリイソシアネート成分(A)又はポリオール成分(B)のいずれにも配合することができるが、イソシアネート基に反応する添加剤もあるので、ポリオール成分(B)側に配合するのが好ましい。

#### 【0026】

##### (密封材の成形)

本発明の密封材は、液体状態のポリイソシアネート成分(A)及び液体状態のポリオール成分(B)の少なくとも一方に、粒子状増粘剤成分(C)、反応触媒、酸化防止剤、滑剤等の添加剤を配合した液状組成物を用いることが好ましく、この液状組成物を蓋溝内にライニングし、150～300℃で20～200秒間反応させて、ポリウレタンエラストマ

10

20

30

40

50



一を一体化成形させる。加熱温度が150℃未満ではポリウレタンエラストマーの形成が不十分であり、300℃を超えるとウレタン結合が分解するおそれがある。また、加熱時間が20秒間未満ではエラストマー形成が不十分であり、200秒間を超えると生産性が悪く、更に、現行の塩化ビニルプラスチック用のラインが使用できない。

#### 【0027】

本発明のキャップ用密封材においては、硬度、圧縮永久歪み、比重が上述した範囲にあることにより、密封性、開栓性、耐久性等に優れた密封材を提供することが可能となる。更に本発明の密封材では、引張り強さが1乃至40MPaの範囲にあることが好ましい。引張り強さが1MPaより低い場合は、密封材の力学強度が不足して蓋の開け閉めや容器の積圧により、密封材がちぎれて密封性能を損なう。引張り強さが40MPより高い場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となる。

#### 【0028】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げ具体的に説明する。本実施例で用いる「部」は特に表示のない限りは重量を基準とする。

#### 【0029】

##### 【製造例1：ポリイソシアネート成分A】

HDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）78.9部と、1,3-BG（ブチレンジグリコール）21.1部を反応容器に仕込み、70℃で5時間反応させて、数平均分子量430、平均官能基数=2、イソシアネート含有量19.7質量%の粘稠液体を得た。これをポリイソシアネート成分Aとした。

イソシアネート基含有量は、JIS-K7301の方法に準拠して測定した。

#### 【0030】

##### 【製造例2：ポリイソシアネート成分B】

HDI70.7部と、1,3-BG7.6部と、ネオペンチルグリコール6.6部と水素添加ビスフェノールA15.2部を反応容器に仕込み、70℃で5時間反応させて、数平均分子量480、平均官能基数=2、イソシアネート基含有量17.6質量%の粘稠液体を得た。これをポリイソシアネート成分Bとした。

#### 【0031】

##### 【製造例3：ポリオール成分A】

保土谷化学工業製ポリテトラメチレンジグリコールPTG-1000SN（水酸基価112、平均官能基数=2）41部、クラレ製アジペート系ポリエステルグリコールP-1010（水酸基価112mg KOH/g、平均官能基数=2）13部、クラレ製アジペート系ポリエステルトリオール（水酸基価336mg KOH/g、平均官能基数=3）8部を予備混合し、数平均分子量890の液体状態のポリオール成分Aを調整した。

ポリオールの水酸基価は、JIS-K1601の方法に準拠して測定した。

#### 【0032】

##### 【製造例4：ポリオール成分B】

保土谷化学工業製ポリテトラメチレンジグリコールPTG-1000SN（水酸基価112mg KOH/g、平均官能基数=2）63部、旭電化製N,N,N',N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンEDP-3001.5部を予備混合し、数平均分子量950の液体状態のポリオール成分Bを調整した。

#### 【0033】

##### 【実施例1】

製造例3のポリオール成分A 62部に、タルク25部、酸化チタン2部、オレイン酸ビスアミド2部、エルカ酸アミド2部、シリコンオイル2部、イルガノックス10100.3部、共同薬品製ジ（n-オクチル）錫マレートポリマーKS-1010A-1300ppm/ポリオールを混合し、減圧脱法してポリオールコンパウンドを作製した。

ここで使用したタルクは、等量の水に分散した場合のpHが8、中心粒子径が12μm、

10

20

30

40

50

水分含有量が0.5重量%のものを使用した。pHは、pH試験紙（東洋濾紙製UNI V試験紙）にて測定した。中心（50%）粒子径は、レーザー光回折・散乱式粒径測定装置（日機装社マイクロトラック）にて測定した。

#### 【0034】

上記ポリオールコンパウンドに製造例1のポリイソシアネート成分A38.5部を手早く混合し、脱泡後、ライニング装置にて53mm径のツイスト・オフ・キャップの内側外周部に形成された溝部（瓶口シール部）にライニングを形成した。その後、即座に225℃×40秒の条件で焼き付け、ツイスト・オフ・キャップ及びキャップ用密封材を成形した。キャップ用密封剤の硬化性は良好であった。

キャップ用密封材は、塗布量が1.2gであり、1.2±0.2mmの厚み精度が得られ、平滑性、保形性が良好であった。

また、上記密封剤混液を、1mmの間隙を有するアプリケータを用いて、離型剤を塗ったアルミ板状に塗布し、225℃×40秒の条件で焼き付けて、性能試験用の1mm厚キャップ用密封材シートを作製した。

#### 【0035】

得られたキャップ用密封材は、JIS-A硬度が60、圧縮永久歪みが15%、比重が1.2であり、抗張力が18MPa、伸びが300%であった。物性試験は、JIS K7312に記載の方法にて実施した。

溶出試験液の過マンガン酸カリウム消費量は3ppmと良好であった。溶出試験は、キャップ用密封材1g（表面積：約17cm<sup>2</sup>）あたり10mlの蒸留水に浸漬し、125℃×30分のレトルト処理を施して行った。過マンガン酸カリウム消費量は、厚生省告示の方法に準じて測定した。

ヘッドスペースが10%となるようにガラス瓶に90℃の熱水を充填し、プルアップ値が8mmとなる条件でツイスト・オフ・キャップを用いて閉栓した。次いで、125℃×30分のレトルト処理を施し、常温で1ヶ月間保存した。

横圧荷重は43kgf、1ヶ月保管後の減圧値は45cmHgであり、密封性は良好であった。また、開栓トルクは27kgf・cmであり、良好な開栓性を示した。

#### 【0036】

##### 【実施例2及び3、比較例1及び2】

タルクの配合量を変える以外は、実施例1と全く同様にして、ツイスト・オフ・キャップ、キャップ用密封材、及び性能試験用シートを作製して評価した。

配合組成及び評価結果は表1にまとめて示した。

比較例1は、タルク（粒子状増粘剤）を配合しない場合である。キャップに焼き付けたキャップ用密封材の厚みは、塗布量1.2gに対し、0.5mm以下であり、密封材は外周溝部内側にはみ出しており、所々ハジキ模様が見られる状態であった。これは焼き付け途中（80℃近傍）での粘度低下が大きく、保形性を確保できなかったためである。また、シート性能は良好であったが、密封材の膜厚不足のため、密封性の確保が困難であった。

#### 【0037】

比較例2は、タルク配合量が過剰な場合である。キャップに焼き付けたキャップ用密封材の厚みは、塗布量1.2gに対し、1.3±0.5mmであり、密封材の平滑性が不足していた。これはライニング時の粘度が高すぎたため、また、焼き付け途中（80℃近傍）での粘度低下が小さかったために、ライニングのオーバーラップ部と非ラップ部での平滑化が起こり難かったためである。シート性能試験では硬度が高い値を示した。キャップ性能試験では、密封材の膜厚分布が不適切であり、減圧値に異常は認められなかったものの横圧荷重が低く、密封性が劣る結果となった。開栓トルクにおいても大きな値を示した。これは密封材の硬度が高く、膜厚分布が不適切であったために、過剰の圧縮応力が働いた結果と考えられる。

#### 【0038】

##### 【比較例3】

タルクをモレキュラーシーブ（合成ゼオライト）に変える以外は、実施例1と全く同様に

10

20

30

40

50

して、ツイスト・オフ・キャップ、キャップ用密封材、及び性能試験用シートを作製して評価した。

モレキュラーシーブスは、等量の水に分散した場合のpHが11以上（pHメーター値：13）、中心粒子径が9  $\mu\text{m}$ 、水分含有量が1重量%のものを使用した。

配合組成及び評価結果を表1にまとめて示した。

概ね良好なシート物性、キャップ性能を示したが、溶出試験での過マンガン酸カリウム消費量は17 ppm、開栓トルクは46 kgf・cmと高い値を示した。

【0039】

【比較例4】

タルクをシリカ（アエロジル）に変える以外は、実施例1と全く同様にして、ツイスト・オフ・キャップ、キャップ用密封材、及び性能試験用シートを作製して評価した。 10

シリカは、等量の水に分散した場合のpHが3、中心粒子径が25  $\mu\text{m}$ 、水分含有量が1.5重量%のものを使用した。

配合組成及び評価結果を表1にまとめて示した。

キャップ用密封剤の硬化性が悪く、pHの低い酸性シリカは、ポリウレタンエラストマーの硬化を阻害する働きがあることがわかった。シート性能試験及びキャップ性能試験は実施できなかった。

【0040】

【実施例4】

実施例4は、ポリオールに製造例4のポリオール成分B、ポリイソシアネートに製造例2のポリイソシアネート成分Bを用い、粒子増粘剤成分に硫酸バリウムを用いた例である。 20  
硫酸バリウムは、等量の水に分散した場合のpHが7、中心粒子径が30  $\mu\text{m}$ 、水分含有量が0.5重量%のものを使用した。

配合組成及び評価結果を表1にまとめて示した。

硬化性、シート物性、キャップ性能ともに良好な結果が得られた。

【0041】

【キャップ性能試験】

（密封性試験）

キャッピングした瓶をレトルト処理し、室温で1ヶ月間保存後、バキュームゲージにて減圧値を測定して評価した。 30

○：50 cmHg未満、×：50 cmHg以上

（横圧試験）

キャッピングした瓶をレトルト処理し、倒立にした蓋部に横から荷重を加え漏洩した時点での荷重を測定して横圧荷重とした。荷重付加速度1 mm/分で試験した。

○：30 kgf以上、△：20～30 kgf、×：20 kgf未満

（開栓試験）

キャッピングした瓶をレトルト処理し、室温で1ヶ月間保存後、開栓トルクを測定して開栓性を評価した。

○：30以下、△：30～40、×：40 kgf・cm以上

【0042】

【表1】

実施例、比較例No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A) ポリイソシアネート成分 wt%	A 28.8	A 29.9	A 32.4	B 27.6	A 35.4	A 24.8	A 28.3	A 28.3
(B) ポリオール成分 wt%	A 46.3	A 48.1	A 52.2	B 44.4	A 57.0	A 39.9	A 45.6	A 45.6
(C) 粒子状増粘剤成分 wt%	9/9 8	9/9 8	9/9 12	・ 凝縮剤の割合 7	9/9 8	9/9 8	モリスラン-J >11	9/9 3
pH	12	12	12	30	12	12	9	25
粒子径 $\mu\text{m}$	18.7	15.5	8.4	22	0	30	20	20
触媒	※ リチウム触媒 135	※ リチウム触媒 144	※ リチウム触媒 157	DOTOL 115	※ リチウム触媒 135	※ リチウム触媒 135	※ リチウム触媒 135	※ リチウム触媒 135
硬化防止剤	44wt% / 7wt% 1010 0.22	44wt% / 7wt% 1010 0.23	44wt% / 7wt% 1010 0.25	44wt% / 7wt% 1010 0.20	44wt% / 7wt% 1010 0.25	44wt% / 7wt% 1010 0.25	44wt% / 7wt% 1010 0.25	44wt% / 7wt% 1010 0.25
アミン	3.0	3.1	3.4	2.9	3.5	3.0	3.0	3.0
シリコン	1.5	1.6	1.7	1.4	1.9	1.5	1.5	1.5
硬化剤	1.5	1.6	1.7	1.5	2.0	0.6	1.4	1.4
硬化性	○	○	○	○	○	○	○	×
リニグ性	○	○	○	○	×	×	○	×
硬度 JIS-A	65	63	60	69	58	90	65	—
圧縮永久歪み %	15	13	8	10	5	15	5	—
比重	1.2	1.2	1.1	1.3	1.1	1.3	1.2	—
溶出性	○	○	○	○	○	○	×	—
密封性	○	○	○	○	×	○	○	—
積圧荷重	○	○	○	○	×	×	○	—
開栓性	○	○	○	○	—	×	×	—

【0043】

【発明の効果】

本発明の蓋用密封材は、(A) 数平均分子量が200乃至2000であるポリイソシアネート成分、(B) 数平均分子量が200乃至2000であるポリオール成分、(C) 等量の水に分散させた場合のpHが4乃至10である粒子状増粘剤成分5～25重量%、を含有する液状組成物を加熱硬化させることにより得られる、硬度が30乃至85 (JIS A 硬度)、圧縮永久歪みが0.1乃至60% (JIS K7312)、比重が0.5乃至1.5のポリウレタンエラストマーから成り、密封性、開栓性、耐久性、溶出性に優れていると共に、液状組成物の加熱途中に生じる粘度の減少が有効に抑制されているため、ライニングされた形状を硬化するまで確実に保持することができ、成形性にも優れている。

10

20

30

40

## フロントページの続き

- (72)発明者 森賀 俊典  
神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2-2番地4 東洋製罐グループ総合研究所内
- (72)発明者 青山 直揮  
神奈川県平塚市長瀬2-1-2 日本クラウンコルク株式会社平塚工場内
- (72)発明者 土屋 広之  
埼玉県北埼玉郡騎西町大字正能2番地1 福岡パッキング株式会社内
- (72)発明者 小牧 敬司  
埼玉県北埼玉郡騎西町大字正能2番地1 福岡パッキング株式会社内
- (72)発明者 藤沢 計夫  
埼玉県北埼玉郡騎西町大字正能2番地1 福岡パッキング株式会社内

Fターム(参考) 3E084 HA02 HB03 HC03 HD01

4J002 AH002 BB032 BB122 BG002 CF002 CK022 CK031 CK041 CK051 CL002  
DA036 DE146 DG046 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056 FD332 FD336  
GG01  
4J034 BA08 CA04 CA05 CC03 CC08 DA01 DF02 DF12 DF20 DG03  
DG04 DG06 DG14 HA01 HA07 HB06 HB07 HB08 HC03 HC09  
HC12 HC17 HC22 HC34 HC35 HC46 HC52 HC64 HC67 HC71  
HC73 MA02 MA03 MA04 QB15 RA19